

衣料販売店の照明：白色 LED 光による直接染料および 反応染料で染色した木綿生地の色褪せに及ぼす影響

蔵本 暢 浩・関原 悠 希*

Lighting in Clothing Stores : Color Degradation of Cotton Textiles with
Direct and Reactive Dyes Exposed to a White LED Lamp

Nobuhiro KURAMOTO and Yuki SEKIHARA *

ABSTRACT

It is generally thought that white light-emitting diodes (LED) are agreeable for lighting in clothing stores because they do not emit UV nor IR radiation, which damage articles of trade. The color degradation of direct dyes and reactive dyes on cotton fabrics by a white LED lamp were examined. Cotton fabrics (4×10cm) dyed with 4 types of direct and reactive dyes were exposed for 12 weeks from a distance of approximately 40 cm using a 26W white LED lamp at 20±1℃. In color measurements, the values of L^* , a^* , b^* and ΔE^* were computed for each sample, respectively.

The fading rate of direct dyes such as C.I.Direct 15 and C.I.Direct Red 37 showed faster fading. The fading rate of the reactive dyes such as C.I.Reactive Orange 20 and C.I.Reactive Red 45 showed lower fading rates from the white LED lamp. This tendency is due to a characteristic of the dyeing, the dye molecules being strongly joined to cotton fabric by ion bonds. In any event, the color degradation of the direct dyes and the reactive dyes occurred according to their degree of instability in the structure. From a display and conservation point of view, it was suggested that we need to continue research on white LED lamps for use in clothing store.

KEYWORDS : lighting in clothing store, white LED light, color difference (ΔE^*)
Direct and reactive dyes, cotton dyeing

1. 緒 言

天然繊維や合成繊維、皮革などの身の周りの衣服の生地には、白物を除き、ほとんどが染料で着色された布地が用いられる。染料は、繊維素材の種類に応じて、直接染料、酸性染料、分散染料、反応染料などが用いられるが、これらを化学構造別にみるとアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、ナフトキノン系、インジゴ系などに分類される。

染料で着色された各種繊維素材で縫製された様々な衣類が百貨店を始め、量販店、小売店等で数多く販売されているが、いずれの売り場においても営業中は蛍光灯、白熱灯あるいは自然光などの光に絶えず曝されている。人間の視覚器官は、本来太陽光に対応して成り立っており、古代から太陽光に替わる人工光源（光）が求められてきた。薪の灯りを利用

したのが始まりで、ローソクやランプの灯りを使用した時代を経て、現代の白熱灯や蛍光灯を使用する時代、さらには近年になって開発され発展著しい発光ダイオード（LED）の照明へと移りつつある。このように質の異なるさまざまな人工光源が開発され利用されてきたが、光源の種類や質によってももの見え方は違ってくる¹⁾。例えば、百貨店の蛍光灯のもと店内で選んだ服の色が屋外の自然光のもとで見ると違った色に見えることなどは、しばしば経験することである。

ところで、染料で着色した物体が光曝露される状態に置かれたときに、色褪せを起すことは、日常生活で遭遇する事柄である。衣服売り場で、商品が店の照明光で色褪せや色調変化を起すことは、物質の色が可視光エネルギーを反射または吸収して発現している以上、理論物理学的には当然のことであると

言える。そのため、衣服売り場では、特にハンガー掛けで陳列している店では、商品の同じ位置部分が極端に劣化するのを防ぐため、1～3週間ごとに照明具からの位置を変えて同じ程度の光曝露状態になるようにして、部分的ダメージに基づくその商品全体がダメになることを防ぐなどの工夫をしている。また、実際に衣料品に対する消費者からの苦情の中で、常に上位に挙げられるのは変色や退色、色落ちといった色彩の変化に関する項目である²⁾。

一方で、染料の光劣化過程は、その化学構造のみならず着色状態、繊維素材や共存物質、外的条件によっても異なる複雑なものと考えられている。本研究では、光源の種類に着目し、消費電力の少ない長寿命な省エネ製品で、東日本大震災³⁾以降に急速に普及してきている白色LED光源を、衣類の販売現場で使用したときの商品に与える影響を調べることを目的とした。

2. 実験方法

直接染料および反応染料等で着色した木綿（ブロード、40番）、羊毛（モスリン）、ナイロン6（タフタ）、ジアセテート（タフタ）の染色布を調製（2～3%owf）した。LED光源および照射方法は前報¹⁻⁵⁾と同様である。すなわち、サン電子工業（株）製の街路用照明灯（SUND-L18型）で18個のLED（日亜化学製NS6W083A）を有する消費電力約16W、外形寸法296×111×179mm、対応水銀灯100Wクラス（当社カタログ記載値）⁶⁾の白色光源で、青色LED

と青色の補色である黄色の蛍光体を使う「疑似白色」によるものである。これを、45×32×49cm寸法の段ボール箱を活用した手製の照射ボックスの上部に吊るし、40cmの距離から着色布に所定時間光曝露した。曝露後の色変化は、コニカミノルタ製の色彩計（CS-400）で測定した。光曝露前後の色差 ΔE^*_{ab} は、次式(1)により算出した。ここで、 L^* は明るさ、 a^* 、 b^* は色相と彩度を示す色度である。

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad \text{----- (1)}$$

3. 結果および考察

(1) 直接染料による木綿染色布

1) 染色物およびLED光照射物の色彩特性

直接染料は、一般式D—SO₃Naで示される染料母体と水に可溶にする—SO₃Naなどの水溶性基を持ち、酸性染料と同様に水中で色素アニオンとなる。また、染料分子が直線的で細長いことや両端付近に助色団があってその間に長い共役二重結合があること、さらに分子中のベンゼンなどの芳香族環がすべて同一平面上にあることなどの特殊構造がその染色性の要因となる染料群である。色数が多く、染色法が簡単なので特にセルロース繊維に応用されている。日光堅ろう度や洗濯堅ろう度はあまり丈夫とは言えないが、多くの染料の中から特に日光に比較的強いものを選択して利用されている⁷⁻⁸⁾。ここでは、図1に示した4種の直接染料を用いたが、いずれも発色団の—N=N—基を分子内に2個持つジスアゾ系の化学構造を有する赤または青色の合成染料であ

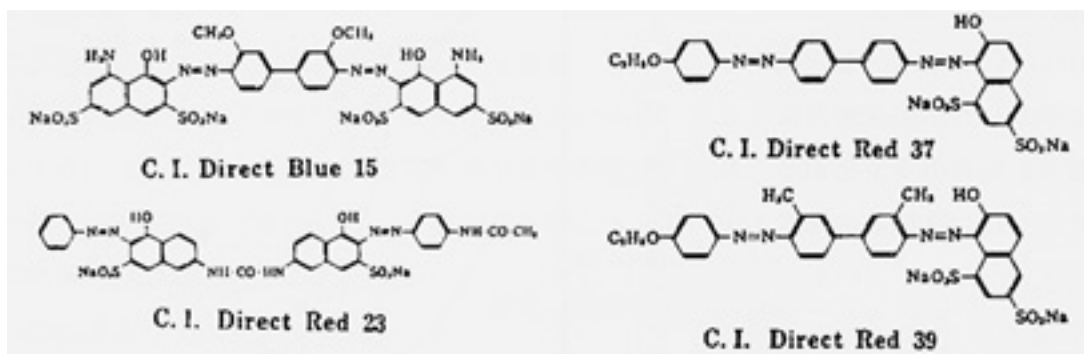


図1 実験に用いた直接染料

表 1 直接染料及び反応染料で染色した木綿布のマンセル色彩値

直接染料		反応染料	
染料名	マンセル値	染料名	マンセル値
C.I.Direct Blue 15	4.1PB 3.8/6.0	C.I.Reactive Orange 2	3.9YR 6.8/11.9
C.I.Direct Red 37	4.5R 5.4/12.4	C.I.Reactive Orange 20	4.1YR 6.9/14.1
C.I.Direct Red 39	0.9R 4.5/11.9	C.I.Reactive Red 62	8.2R 5.3/15.6
C.I.Direct Red 23	6.4R 3.6/13.0	C.I.Reactive Red 45	6.3RP 5.7/13.4

(注) マンセル値 (色相 明度/彩度)

る⁹⁾。これらを用いて染色して得た木綿布のマンセル値を、後述の反応染料で染色したものと合わせて表 1 に示した。

直接染料で染色した木綿に、白色 LED 光を照射したときの変化を、 a^*b^* 色度図および色差 ΔE^*ab から検討した。まず C.I.Direct Blue 15 による染色布の場合、図 1 a に示したように照射前 (●印) に対して a^* の変化は少なく、 b^* の値がプラス方向 (黄み) に大きく変化した。すなわち、青みが抜け黄みの方向に変化したことを示し^{1), 4), 10)}、照射期間が長くなるにつれて明度の指標である L^* の値も徐々に大きくなっていることが分かる。このときの変化を xy 色度図で示したのが図 3 a である。また、照射前との ΔE^*ab の値は、2 週間で 6.6、6 週間で 9.9、12 週間で 13.0 と変化した。この色差変動の結果は、他の染料の場合と合わせて図 4 に示している。長期間の照射では肉眼で確認できる程までに退色しており、これらの結果を総合すると、C.I.Direct Blue 15 で着色した木綿布の色彩に関する耐光性は、安定な部類に入るとは言えない。

C.I.Direct Red 37 で着色した木綿布の場合、白色 LED 光の照射で a^* の値は照射前の 53.3 から 36.5 へとマイナス方向、つまり赤みが抜け緑みが増す方向に変化した。また、 b^* の値には大きな変化はなく照射前とあまり変わらなかった (図 2 b)。 ΔE^*ab に関しては、2 週間で 10.7、6 週間で 16.3、12 週間で 20.7 と変化し、大きく色褪せしていることを示した。これは、肉眼でもはっきりと色褪せしていることが確認できる程度であった。化学構造が C.I.Direct Red 37 と似ている C.I.Direct Red 39 による染色布の場合、

変化の程度が前者より少し小さいものの、劣化挙動にほとんど違いはなかった (図 2 c)。これらの染料は共に耐光性が良くない結果を示した。一方、C.I.Direct Red 23 は同じ赤色染料でも化学構造が先の 2 種とは異なり、劣化挙動も全く違う結果を示した。図 2 d の a^*b^* 色度図や図 3 b の xy 色度図から、変化量は比較的少なく、また ΔE^*ab の値も 4 週間で 2.8、8 週間で 4.4、12 週間で 5.9 と先の赤色染料 2 種に比べて小さい値を示し、肉眼でもほとんど変色が認められず、かなり安定であった。

上の直接染料を用いた着色木綿布への白色 LED 照射による影響を、 ΔE^*ab 値の変動からまとめて示したのが図 4 である。C.I.Direct Red 37 と C.I.Direct Red 39 の構造上の違いは、分子中央のビフェニル環に $-CH_3$ 基が着いているか否かのみで、他は同じであることから、LED 光に対する退色挙動もよく似た挙動を示し、共に ΔE^*ab が比較的大きな値を示した。C.I.Direct Red 23 では、前述のものに比べると ΔE^*ab の変化は小さく安定で、染料分子中央の $-NH-CO-NH-$ 基とその両端に隣接する 2 個のナフタレン環に基づく繊維への吸着力の増加などが安定化に寄与しているのではないかと推察された。一方、C.I.Direct Blue 15 は、染料分子の中央に電子供与性のメトキシ基が置換したジフェニル環があり、両端のナフタレン環には 4 個の $-SO_3Na$ のほか $-OH$ 基、 $-NH_2$ 基を持つ π 電子の移動域の長い深色なジスアゾ系直接染料である。そして、2 つのアゾ基はいずれも隣にヒドロキシル基が位置する *o*-ヒドロキシアゾ構造と電子が豊富になったジフェニル環が退色

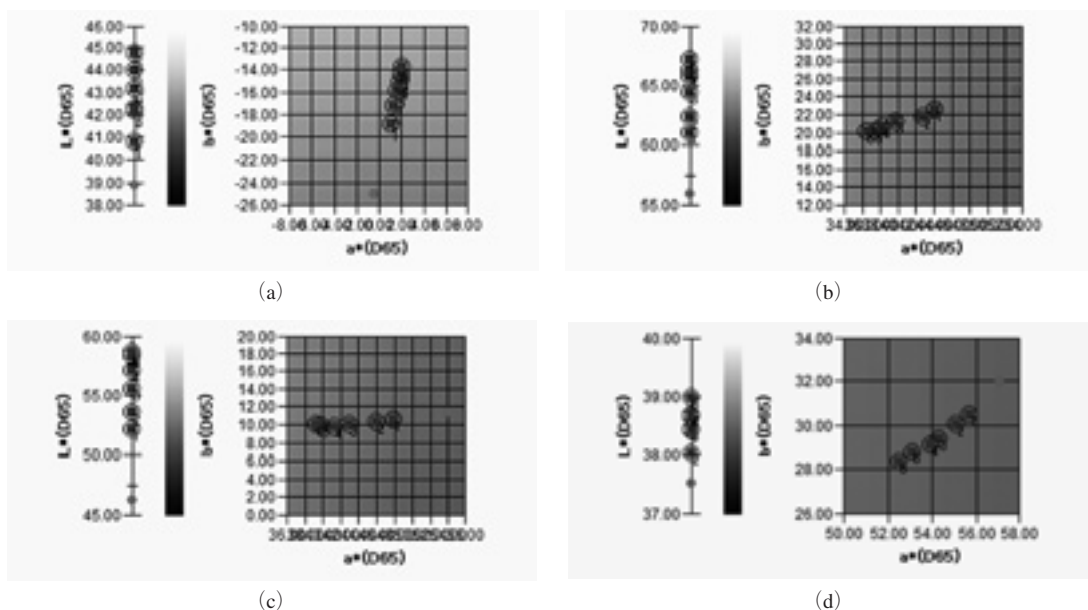


図2 直接染料で着色した木綿染色布のLED光照射によるa*b*色度変化

染料：(a) C.I.Direct Blue 15, (b) C.I.Direct Red 37,

(c) C.I.Direct Red 39, (d) C.I.Direct Red 23

照射期間：1. 2週間, 2. 4週間, 3. 6週間, 4. 8週間, 5. 10週間, 6. 12週間 ●は照射前（基準）

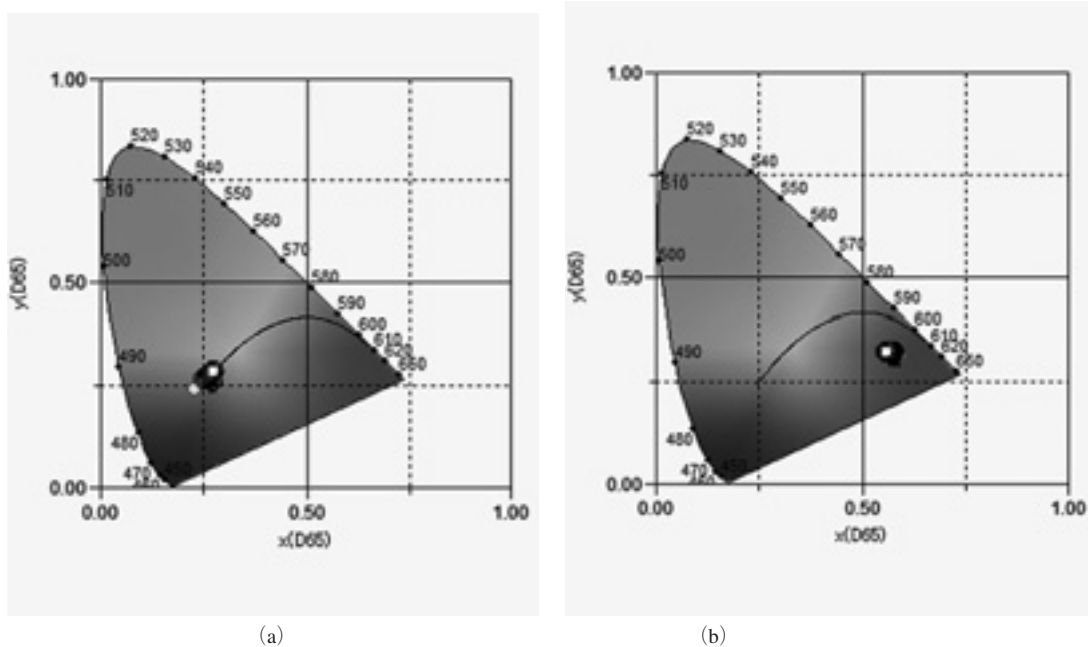


図3 直接染料で着色した木綿布の白色LED光照射によるxy色度の変化

(a) C.I.Direct Blue 15 (b) C.I.Direct Red 23

□ 基準の照射前, 照射期間 2～12週間

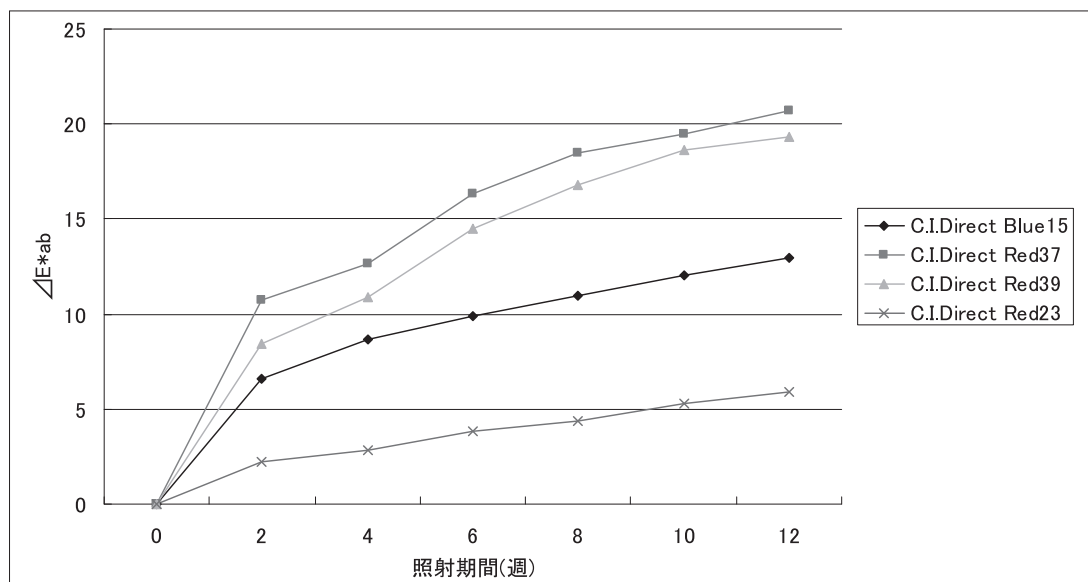


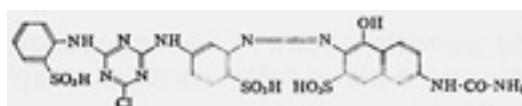
図4 LED照射による直接染料で着色した綿布の ΔE^*ab の変化

劣化反応に結びつく一重項酸素の付加⁹⁻¹⁰⁾あるいはアゾ基の還元体キノヒドラゾン構造形成¹¹⁾へと進行するのではないかと推察される。なお、C.I. Direct Blue 15の ΔE^*ab の変化量は、用いた4種のうちの中間的な値であった(図4)。

(2) 反応性染料による木綿染色物

上の直接染料による染色では、主としてファンデルワース結合や水素結合などいわゆる物理的結合⁸⁾を利用するものであったが、反応染料はセルロースと反応して繊維—染料間に共有結合を形成して着色する染料群である。反応染料の構造を一般式で示すとS—D—T—Xで表わされる^{8),14)}。Sは水溶性化基、Dは母体染料分子、Tは反応基と母体染料分子の連結基、Xは反応基である。反応基としては、クロロトリアジン系、ビニルスルホン系、クロロピリミジン系のものが知られ、これらの反応基はセルロースのOH基と芳香族親核置換反応(クロロトリアジン、クロロピリミジン系)または共役付加反応(ビニルスルホン系)によって反応する。トリアジンのような含窒素ヘテロ芳香環化合物についたハロゲン原子は活性でセルロースO⁻(RO⁻)のような親核反応剤と置換する。すなわち芳香環親核置換反応によりハロゲン原子が脱離しセルロースがエーテル

結合によって結合する^{8),14)}。用いた4種の反応性染料で染色した木綿布の染色状態を、色彩色差計で計測して得たマンセル値で表わし、その値を表1中にまとめて示した。



C.I. Reactive Orange 2

図5 反応染料の化学構造の一例

1) 色調変化の挙動

C.I. Reactive Orange 2による染色布は、L*の値はほとんど変化しなかったが、a*とb*の値はマイナス方向に移動し、黄みと緑みが強くなっていることがわかる(図6a)。また、 ΔE^*ab の値は2週間で2.7、6週間で8.0、12週間で11.5となり、徐々に退色したことが窺える(表2)。この場合のxy色度の変化が図7であり、照射期間ともに少しずつ変化していることが認められる。C.I. Reactive Red 62は、C.I. Reactive Orange 2と同じような劣化挙動を辿っており、a*b*色度図(図6c)の変化もC.I. Reactive Orange 2の変化に比較的近いことが確認できる。照射前と

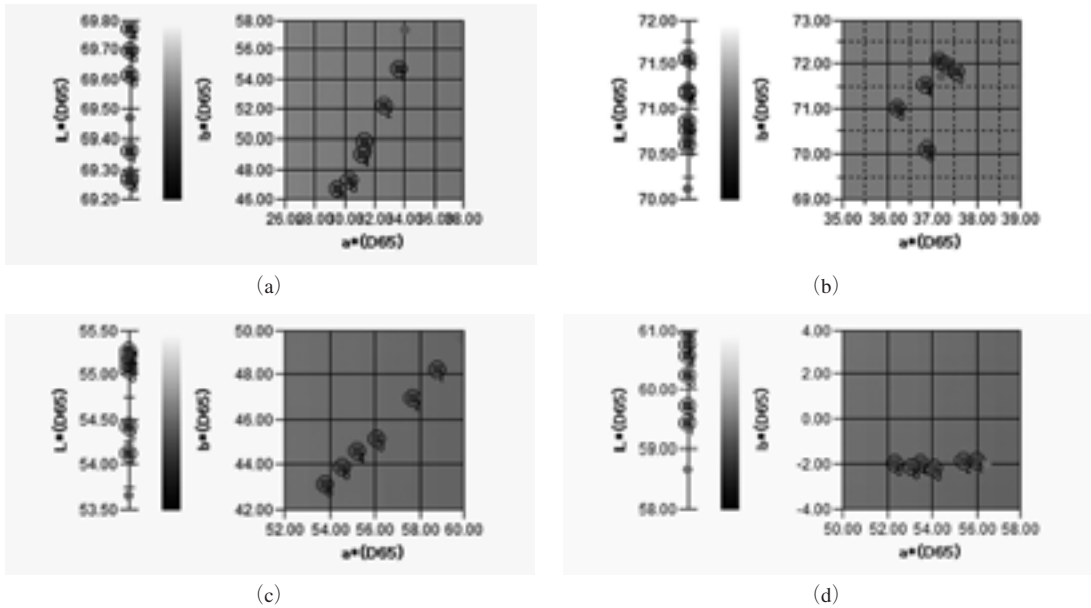


図6 反応染料で染色した木綿布の白色LED光照射による a^*b^* 色度変化
(a) C.I.Reactive Orange 2 (b) C.I.Reactive Orange 20 (c) C.I.Reactive Red 62
(d) C.I.Reactive Red 45 ●照射前の基準布

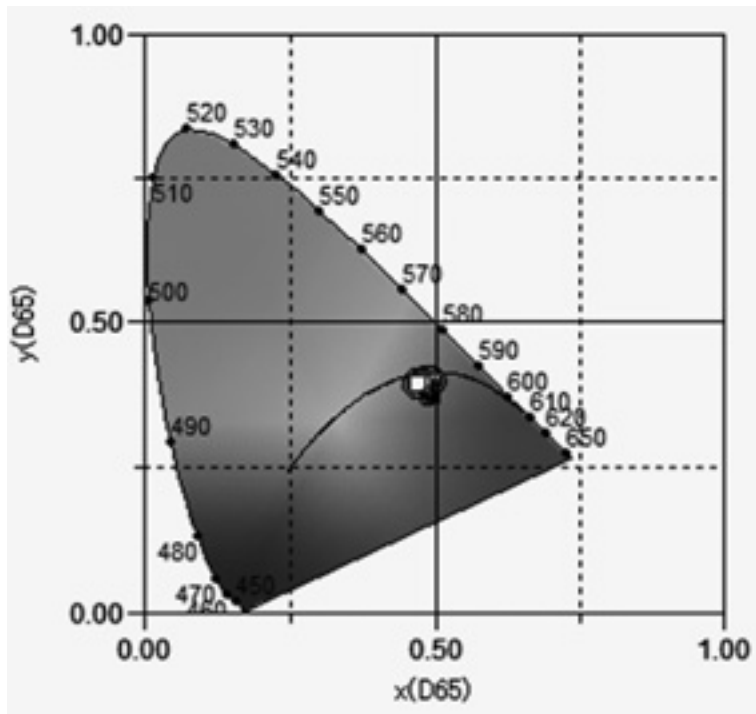


表 2 C.I.Reactive Orange 2で着色した木綿布への LED 照射による色彩特性の変化

	木綿					
	L*	a*	b*	x	y	ΔE^*
LED 照射前	69.47	34.04	57.26	0.50	0.40	—
2 週間	69.36	33.67	54.64	0.49	0.40	2.7
4 週間	69.27	32.64	52.18	0.49	0.40	5.3
6 週間	69.26	31.31	49.79	0.48	0.40	8.0
8 週間	69.77	31.17	48.99	0.48	0.39	8.8
10 週間	69.69	30.35	47.27	0.47	0.39	10.7
12 週間	69.61	29.53	46.67	0.47	0.39	11.5

表 3 C.I.Reactive Red 45で着色した木綿布の LED 照射による色彩特性の変化

	木綿					
	L*	a*	b*	x	y	ΔE^*
LED 照射前	58.65	56.47	-2.01	0.42	0.27	—
2 週間	59.41	56.02	-1.87	0.42	0.27	0.9
4 週間	59.7	55.42	-1.87	0.42	0.27	1.5
6 週間	60.22	54.13	-2.19	0.41	0.27	2.8
8 週間	60.55	53.49	-1.99	0.41	0.28	3.5
10 週間	60.74	53.1	-2.14	0.41	0.28	4.0
12 週間	60.95	52.38	-1.98	0.41	0.28	4.7

の色差 ΔE^* の値は C.I.Reactive Orange 2 よりは小さかったものの、12 週間で 9.0 と 2 番目に大きな値を示していることから、この 2 種類の染料は反応染料の中では不安定で耐光性の低いことがわかった（図 8）。

C.I.Reactive Red 45 については、 a^* の値がマイナス方向に少し変化した程度で、その他の値は特に大きな変化はなかった（図 6 d, 表 3）。 ΔE^*ab も 2 週間で 0.9, 6 週間で 2.8, 12 週間で 4.7 と比較の変退色量は少なく、安定していることが裏付けられた。また、C.I.Reactive Orange 20 による染色物の場合、図 6 b の a^*b^* 色度図に多少ばらつきがあったものの、 L^* , a^* , b^* の値はいずれもほとんど変化がなく、 ΔE^*ab に関しても 12 週間で 2.0 と最も変化が小さかった。xy 色度図でも変動はほとんどみられず、これらのことから、C.I.Reactive Orange 20 は耐光性が優れ非常に安定した染料であることがわかった。

（3）ブルースケールへの LED 照射

染色物の耐光堅ろう度の指標であるブルースケールへの白色 LED 光源の影響についてはまだあまり情報が得られていない。石井ら¹⁵⁻¹⁶⁾が⁸, 放射波長の異なる白色 LED をブルースケールに照射したとき

の 1～6 級品の ΔE^*ab を、天然色素で染色した布と比較しながら、美術・博物館用照明としての適正検証を行った結果を報告しているに過ぎない。ここでは、上で用いた白色 LED 光源からの放射光を 1～8 級のブルースケール標準品¹⁷⁾に照射したときの変退色を調べた（図 9）。

1 級のブルースケールは、 ΔE^*ab が 4 週で 24.8, 8 週で 33.6 と大きく変化し、2 級のブルースケールも同じ週で、11.5 と 20.1 を示し、やはり大きな変化を示した。一方、3 級のブルースケールでは 4 週で 0.8, 8 週で 1.2 と、1/13～1/17 程度の小さな値を示した。4 級ブルースケールも 4 週で 0.4, 10 週で 0.6 と肉眼でなんとか判別できる程度の変化であった。それ以上の等級では判定が難しいほどに小さな値であった。

先の染色物の堅牢度をブルースケールの結果と比較することから、その堅牢性の評価を試みた。例えば、直接染料の C.I.Direct Blue 15 で染めた木綿の耐光堅牢度はおおむね 2～3 級と思われる。C.I.Direct Red 37 と C.I.Direct Red 39 による染色物は 2 級弱、C.I.Direct Red 23 による染色物は 3 級弱に相当するようであった。また、反応染料による着色木綿

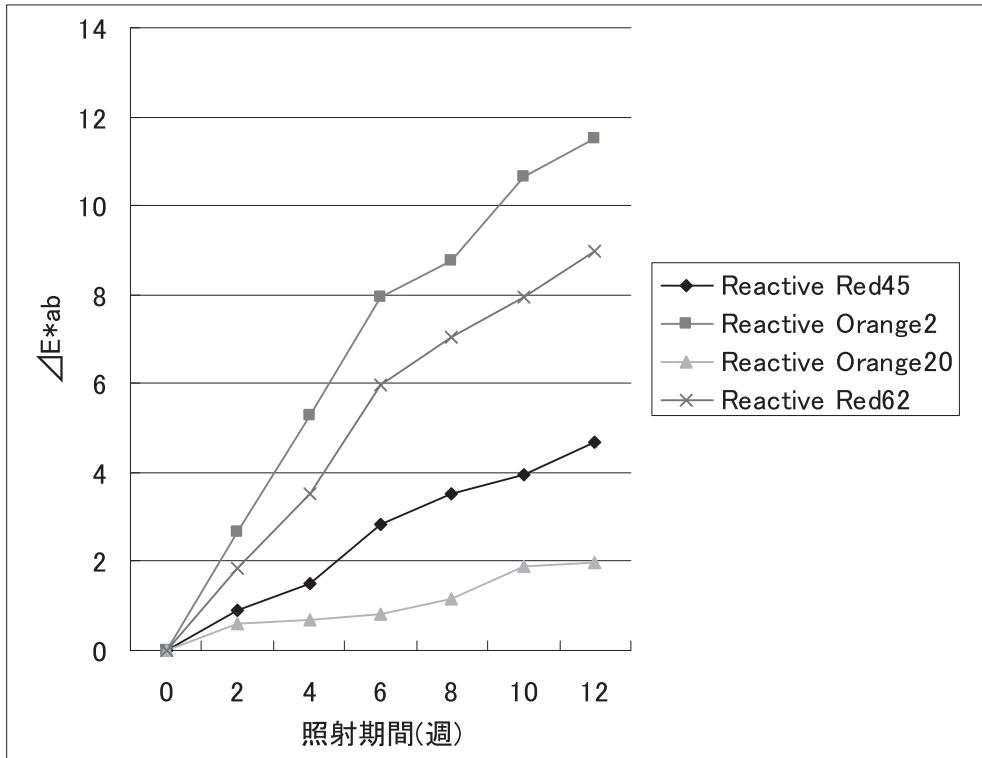


図8 LED照射による反応染料で着色した木綿布の ΔE^*ab 変化

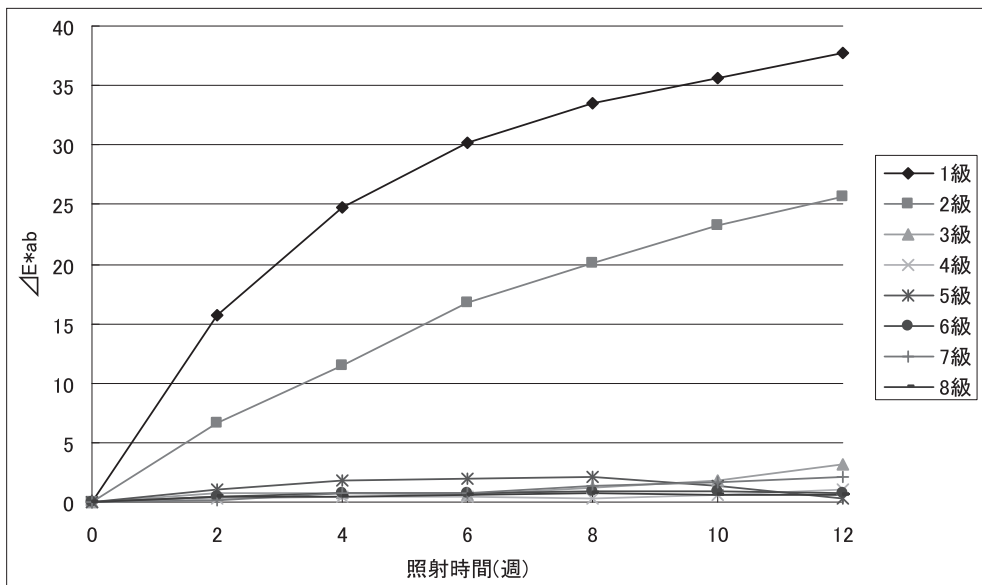


図9 LED照射による標準ブルースケールの ΔE^*ab の変化

布では3～4級あるいはそれ以上の等級に相当した。

4. まとめ

照明器具による衣料品の色褪せ原因の一つは、エネルギーの高い紫外線領域の光が大きな要因と考えられ、店舗内に水銀灯をつけると商品（衣料品）の色抜けが激しくなることがよく知られている。また、衣類は、繊維素材、染料、染色助剤などの複雑な物質が用いられた複合材料と考えることができるが、このような場合の照明は最も光に敏感な素材に合わせてゆく必要がある。光に対して堅牢な材料の中に敏感なものが一つでもあった場合、高い照明で露光すると、光に弱いものが著しく変退色、あるいは劣化し、全体の様子が損なわれることになる。

白色 LED は、可視光線のみを放射し、蛍光灯や白熱電球に比べて安全性が高いと言われているが、明確な根拠なり、検討結果が報告されているわけではなかった。このような背景から、直接染料や反応染料で着色した主として木綿布に白色 LED 光を曝露したときの色調経時変化を調べたところ、染料の種類やその化学構造にもよるが、予想した以上に色調変化が起こっていることが分かった。今後、省エネの面から白色 LED 光源が衣料販売店に設置されるケースが多くなると思われるが、設置する場合には商品の受けるダメージが出来るだけ少ないような LED 光源を選択するとともに、衣料品の陳列・展示方法も併せて工夫するなどの必要性が示唆された。

蔵本暢浩：生活科学部生活科学科（染織研究室）

* 関原悠希：生活科学科ゼミ学生（平成23年度）

文 献

1) 大井義雄，川崎秀昭：「改訂版 色彩」，日本色彩研

- 究所編，p.34（1996）
- 2) 日本衣料管理協会編：「改訂新版 繊維製品の苦情処理技術ガイド，色に関する苦情」，p.2-5（2005）
- 3) 東日本大震災：2011.3.11勃発
- 4) 蔵本暢浩，佐藤 愛：「藍の生葉と紅花を用いた伝統色「二藍」の白色 LED 照明光による色調変化」，四国大学紀要自然科学編，第32号，p.15-21（2011）
- 5) 蔵本暢浩，佐藤 愛：「白色 LED 光による天然色素の繊維上での光化学変化～古染織布の色彩に及ぼす LED 照明光の影響」，四国大学紀要自然科学編，第33号，p.13-19（2011）
- 6) サン電子工業株式会社カタログ（2010）
- 7) 越川寿一：「新版 染色加工学」，酒井書店・育英堂，p.34（2001）
- 8) 赤土正美：「染色・加工学」，三共出版，p.52（1995）
- 9) 有機合成化学協会編：「染料便覧」，丸善，p.315（1970）
- 10) コニカミノルタセンシング資料：「色を読む話」，p.16
- 11) N.Kuramoto and T.Kitao：『J.Soc.Dyers Colour.』，95，257（1980）
- 12) 蔵本暢浩：「染料の高品質化から見た光劣化メカニズムとその防止策」，四国大学紀要自然科学編 B，31，p.7-14（2010）
- 13) N.Kuramoto：「The Photodegradation of Synthetic Colourants」，『Advances in Color Chemistry Series』，Edn. By A.T.Peters and H.S.Freeman，Blackie Academic & Professional，London，p.196-253（1996）
- 14) 黒木宣彦：「解説 染料の化学」，槇書店，p.85（1997）
- 15) 石井美恵，森山巖興，戸田雅宏，河本康太郎，斎藤昌子：「白色 LED ランプに対する天然染料染色布とブルースケールの変退色挙動：美術・博物館照明としての適性検証」，照明学会誌，91[2]，78（2007）
- 16) 石井美恵，河本康太郎，斎藤昌子：「黄色系天然染料染色物の展示照明による変退色挙動と CIE 美術・博物館照明基準による変化」，J.Illum,Engng.Inst.Japn.，Vol.90[5]，281（2006）
- 17) ブルースケール：日本規格協会 頒布（JIS L 0841）

* この報告を「天然染料の耐光堅ろう度改善に関する研究」第9報とする。

前報は，四国大学紀要自然科学編 B，第33号，p.33-40（2011）